



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10259207 A**(43) Date of publication of application: **29 . 09 . 98**

(51) Int. Cl.

C08F 4/64
C08F 10/00(21) Application number: **09067966**(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**(22) Date of filing: **21 . 03 . 97**(72) Inventor: **KANZAWA MITSUGI**(54) **PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an olefin polymer, by which catalytic activities are improved within a small amount region of hydrogen addition and the subject polymer is produced in high polymerization activities by using a metallocene-based catalyst having a ligand of doubly crosslinked (substituted) indenyl group.

SOLUTION: (A) A polyolefin is polymerized by using (B) a metallocene-based compound comprising (i) a doubly crosslinked type transition metal compound having a structure of the formula [M^1 is a group IV element of the periodic table; E^1 and E^2 are each a (substituted) indenyl ligand and form a crosslinked structure through A^1 and A^2 ; Y^1 is a Lewis base; A^1 and A^2 are each a crosslinking group and at least one thereof is a hydrocarbon; (q) is 1 or 2; (r) is 0 or 1] with (ii) a compound capable of forming an ionic complex by reacting with the component (i) or a side product thereof, and regulating the hydrogen concentration in the component A in the polymerization system so as to be 0.01-10mol%.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259207

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 F 4/64
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/64
10/00

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-67966

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月21日

(71) 出願人 000183646 *Idemitsu Kosan*
出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 神澤 貢
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

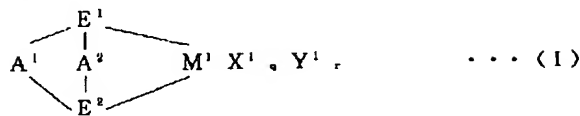
【課題】 簡単な操作で、触媒の重合活性を向上させ、高活性を得ることができるオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 インデニル基又は置換インデニル基がそれぞれ二架橋したものを配位子とするメタロセン系触媒において、重合系に少量の水素を添加することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供する。少量の水素添加としては、重合系のオレフィン中の水素濃度が0.01~10モル%の範囲であるか、メタロセン系触媒の遷移金属1モルに対して10~20000モルの範囲で水素を添加するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (I)

【化 1】



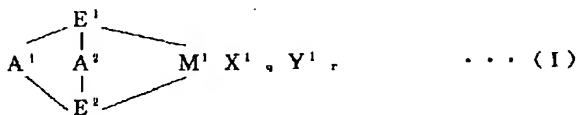
(式中、M¹ は周期律表第 4 族の金属元素を示し、E¹ 及び E² はそれぞれ、インデニル基又は置換インデニル基の配位子を示し、A¹ 及び A² を介して架橋構造を形成している。E¹ 及び E² は互いに同じでも異なってもよい。X¹ は σ 結合性の配位子を示し、X¹ が複数ある場合は、複数の X¹ は互いに同じでも異なってもよい。Y¹ はルイス塩基を示す。A¹ 及び A² はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同じでも異なってもよいが、そのうちの少なくとも 1 つは炭化水素基である。q は 1 又は 2 の整数を示し、r は 0 又は 1 の整数を示す。) で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有するメタロセン系触媒を用いたオレフィンの重合において、重合系内のオレフィン中の水素濃度を 0.01 ~ 10 モル% とすることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 2】 一般式 (I) の E¹ 及び E² が置換インデニル基である請求項 1 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 3】 一般式 (I) の A¹ 及び A² が炭化水素基である請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 4】 (A) 一般式 (I)

【化 2】



(式中、M¹ は周期律表第 4 族の金属元素を示し、E¹ 及び E² はそれぞれ、インデニル基又は置換インデニル基の配位子を示し、A¹ 及び A² を介して架橋構造を形成している。E¹ 及び E² は互いに同じでも異なってもよい。X¹ は σ 結合性の配位子を示し、X¹ が複数ある場合は、複数の X¹ は互いに同じでも異なってもよい。Y¹ はルイス塩基を示す。A¹ 及び A² はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同じでも異なってもよいが、そのうちの少なくとも 1 つは炭化水素基である。q は 1 又は 2 の整数を示し、r は 0 又は 1 の整数を示す。) で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物及び (B) 該 (A) の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有するメタロセン系触媒を用いたオレフィンの重合に

において、重合系に遷移金属化合物の遷移金属 1 モルに対して 10 ~ 20000 モルの水素を添加することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 5】 一般式 (I) の E¹ 及び E² が置換インデニル基である請求項 4 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 6】 一般式 (I) の A¹ 及び A² が炭化水素基である請求項 4 又は 5 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオレフィン系重合体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、重合系に少量の水素添加することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オレフィン系重合体の製造方法において、触媒の重合活性を向上させることは製造コストの低減に繋がり、従来より種々の検討がなされてきた。その中で、H. H. Brintzinger (J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem., Vol. 33, 1305-1317 (1995)) や S. Kojoh et. (Polymer, Vol. 36, No. 26, 5015-5018 (1995)) には、水素濃度を 20 ~ 30 モル% 程度とすることにより活性が向上することが示されているが、その効果は添加しない場合に比べて高々 1.7 倍程度である。

【0003】また、オレフィン系重合体の製造方法においては、分子量調整のため、重合系に連鎖移動剤として水素を添加する方法がとられている。これは、Mg-Ti 複合型固体触媒に代表される触媒を用いて工業化されているオレフィン系重合体の製造方法において、また最近注目されているメタロセン型触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法においても行われている。

【0004】例えば、特開平 6-184179 号公報には、水素を分子量を調整するため及び/又は活性を向上させるために添加するとあり、その実施例には、置換インデニル基がそれぞれ 1 位で架橋した一重架橋型の配位子を有するメタロセン系触媒によるプロピレンの重合において、水素添加により活性が向上することが示されているが、その効果は添加しない場合に比べて高々 2 倍程度である。

【0005】また、国際公開 WO 96/30380 には、水素添加量の増加に従い活性が向上することが記載されている。以上の水素添加は、オレフィンに対してかなりの量の水素を添加するものであり、その重合活性の向上効果は小さく、重合活性の絶対値もそれほど大きいものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、簡単な操作で、触媒の重合活性を向上させ、高活性を得ることができるオレフィン重合体の製造方法

3

を提供することを目的とするものである。

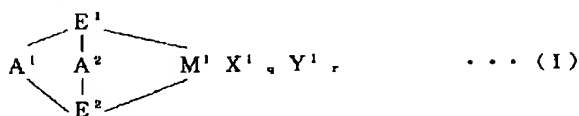
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、インデニル基又は置換インデニル基がそれぞれ二架橋したものを配位子とするメタロセン系触媒において、従来よりも少ない水素添加量の領域で、触媒の重合活性を数倍以上に向上させることができ、極めて高い重合活性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明は、(A)一般式(I)

【0009】

【化3】

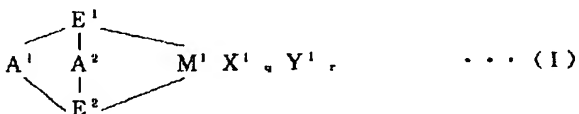


【0010】(式中、M¹は周期律表第4族の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ、インデニル基又は置換インデニル基の配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。E¹及びE²は互いに同じでも異なってもよい。X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合は、複数のX¹は互いに同じでも異なってもよい。Y¹はルイス塩基を示す。A¹及びA²はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同じでも異なってもよいが、そのうちの少なくとも1つは炭化水素基である。qは1又は2の整数を示し、rは0又は1の整数を示す。)で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物及び(B)該(A)の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有するメタロセン系触媒を用いたオレフィンの重合において、重合系内のオレフィン中の水素濃度を0.01～10モル%とすることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。好ましい態様としては、一般式(I)のE¹及びE²が置換インデニル基であるものであり、また、一般式(I)のA¹及びA²が炭化水素基であるものである。

【0011】また、本発明は、(A)一般式(I)

【0012】

【化4】



【0013】(式中、M¹は周期律表第4族の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ、インデニル基又は置換インデニル基の配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。E¹及びE²は互いに同じでも異なってもよい。X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合は、複数のX¹は互いに同じでも異なってもよい。Y¹はルイス塩基を示す。A¹

(3)

4

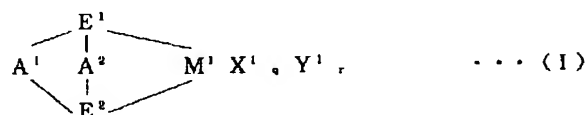
及びA²はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同じでも異なってもよいが、そのうちの少なくとも1つは炭化水素基である。qは1又は2の整数を示し、rは0又は1の整数を示す。)で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物及び(B)該(A)の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有するメタロセン系触媒を用いたオレフィンの重合において、重合系に遷移金属化合物の遷移金属1モルに対して10～20000モルの水素を添加することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。好ましい態様としては、一般式(I)のE¹及びE²が置換インデニル基であるものであり、また、一般式(I)のA¹及びA²が炭化水素基であるものである。

【0014】

【発明の実施形態】本発明のオレフィン重合体の製造方法は、(A)一般式(I)

【0015】

【化5】



【0016】(式中、M¹は周期律表第4族の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ、インデニル基又は置換インデニル基の配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。E¹及びE²は互いに同じでも異なってもよい。X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合は、複数のX¹は互いに同じでも異なってもよい。Y¹はルイス塩基を示す。A¹及びA²はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同じでも異なってもよいが、そのうちの少なくとも1つは炭化水素基である。qは1又は2の整数を示し、rは0又は1の整数を示す。)で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物及び(B)該(A)の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有する触媒を用いたオレフィンの重合において、重合系に少量の水素を添加することを特徴とするものである。

【0017】上記の触媒系における重合系への少量の水素添加により、触媒活性を数倍以上と大幅に向上させることが可能となる。さらに、好適な触媒の組合せ及び条件を選択すると、活性向上が15倍以上となり、10ton-ポリプロピレン/g-Zr・h以上極めて高活性が達成される従来にないオレフィン重合体の製造方法である。

【0018】この少量の水素の添加量としては、重合系内のオレフィン中の水素濃度を0.01～10モル%の範囲とするか、又は、遷移金属化合物中の遷移金属1モルに対して、10～20000モルの範囲とするもので

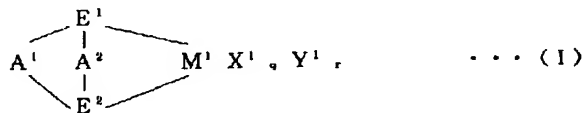
ある。重合系内のオレフィン中の水素濃度として、好ましくは、0.01～5モル%、より好ましくは、0.01～1モル%の範囲とする。10モル%を越えると、得られる重合体の分子量が大きく低下する。また、0.01モル%未満では、所望の活性向上効果が現れない。

【0019】又は、遷移金属化合物中の遷移金属1モルに対する水素の添加量として、好ましくは、10～5000モル、より好ましくは、10～2500モルの範囲とする。20000モルを越えると、得られる重合体の分子量が大きく低下する。また、10モル未満では、所望の活性向上効果が現れない。水素濃度の最適値は用いる個々の触媒等により若干異なるが、いずれにしても重合系内のオレフィン中の水素濃度を0.01～10モル%の範囲、又は、遷移金属化合物中の遷移金属1モルに対して、10～20000モルの範囲の内において選ばれる濃度に設定すればよい。

【0020】この少量の水素の添加は、オレフィンに混合してもよいし、溶液重合等では溶媒に溶解させておくとか、溶媒中に吹き込む方法をとってもよい。本発明に用いられる遷移金属化合物は、(A)一般式(I)

【0021】

【化6】



【0022】で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物である。上記の一般式(I)において、M¹は周期律表第4族の金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からジルコニウムが好適である。E¹及びE²はそれぞれ、インデニル基又は置換インデニル基の配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。E¹及びE²は互いに同じでも異なってもよい。このE¹及びE²としては、置換インデニル基が好ましく、置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられる。また、置換基は互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0023】X¹はσ結合性の配位子を示し、具体例として、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基等が挙げられる。これらの中では、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が好ましく、特に塩素原子が好適である。このX¹が複数ある場合は、複数のX¹は互いに同じでも異なってもよい。

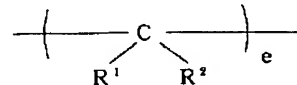
【0024】Y¹はルイス塩基を示し、具体例として、

アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類等が挙げられる。qは1又は2の整数を示し、rは0又は1の整数を示す。次に、A¹及びA²はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同じでも異なってもよいが、そのうちの少なくとも1つは炭化水素基である。この架橋は、配位子のインデニル基又は置換インデニル基の1位又は2位でそれらが互いに架橋するものが好ましい。

【0025】このような架橋基としては、例えば一般式

【0026】

【化7】



【0027】(R¹及びR²はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同じでも異なってもよく、また互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)で表される炭化水素基が挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基(CH₂=C=)等を挙げることができる。また、A¹又はA²のその他の架橋基としては、R₃Si、R₃Ge、R₃Sn(R³は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基であり、R³が2つある時は互いに同じでも異なってもよい。)等を挙げることができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、及びR₃Siが好ましく、特にエチレン基が好適である。

【0028】この一般式(I)で表される遷移金属化合物において、A¹及びA²の架橋基の結合は、(1, 1') (2, 2')に二重架橋型があってもよく、

(1, 2') (2, 1')二重架橋型であってもよい。

本発明の一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル)

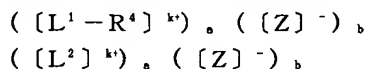
ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -メチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -メチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (6-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (6-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (5-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5-t-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-

フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したもの等を挙げることができる。また、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -メチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したもの等を挙げることができる。

【0029】これらの中では、E¹又はE²が置換インデニル基であるものが好ましく、さらに(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン)の二架橋との組合せが好ましい。また、この(A)成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】本発明に用いられる(B)該(A)の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、(B-1) (A)の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性

化合物、(B-2) アルミノキサン、(B-3) ルイス酸を挙げることができる。(B-1) 成分としては、上記(A)の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体*



[ただし、 L^2 は M^3 、 R^5 、 R^6 、 M^4 、 R^7 、 C 又は R^8 、 M^4 である。]

〔(II)、(III)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^{-b}$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^{-}$ 又は $[Z^2]^{-}$ 、ここで $[Z^1]^{-}$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^2 G^1 G^2 \cdots G^f]^{-}$ (ここで、 M^2 は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期律表第13~15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2~20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(\text{中心金属} M^2 \text{の原子価}) + 1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^{-}$ は、酸解離定数の逆数の対数(pKa)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^4 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^5 及び R^6 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^7 は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^8 はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1-R^4]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^3 は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、 M^4 は、周期律表第7~12族元素を示す。〕で表されるものを好適に使用することができる。

【0031】ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブプロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒ

*を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(II)、(III)



ドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

【0032】 R^4 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができる。 R^5 、 R^6 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。 R^7 の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基等を挙げることができる。 R^8 の具体例としては、テトラフェニルボルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。また、 M^3 の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、I₃等を挙げることができる。 M^4 の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等を挙げることができる。

【0033】また、 $[Z^1]^{-}$ 、すなわち $[M^2 G^1 G^2 \cdots G^f]^{-}$ において、 M^2 の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sb等、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 G^1 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-t-ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素等が挙げられる。

【0034】また、非配位性のアニオンすなわちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^{-}$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF₃SO₃)⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタン

スルホニル) アミド、過塩素酸アニオン (ClO_4^-)、トリフルオロ酢酸アニオン (CF_3CO_2^-)、ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF_6^-)、フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3^-)、クロロスルホン酸アニオン (ClSO_3^-)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン ($\text{FSO}_3/\text{SbF}_6^-$)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 ($\text{FSO}_3/\text{AsF}_6^-$)、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_6^-$) 等を挙げるこ
とができる。

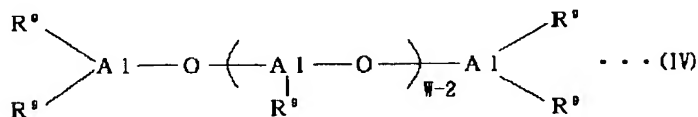
【0035】このような上記 (A) の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち (B-1) 成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ- n -ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル (トリ- n -ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル (トリ- n -ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル (2-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ- n -ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラ- n -ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (トリ- n -ブチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタ*

*フルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルピリジニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (2-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (2-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチル (4-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス [ビス (3, 5-ジトリフルオロメチル) フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げるこ
とができる。

【0036】この (B-1) 成分である、該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、(B-2) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 (IV)

【0037】

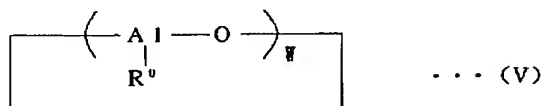
【化8】



【0038】〔式中、 R^9 は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40の整数である。なお、各 R^9 は同じでも異なっているもよい。〕で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (V)

【0039】

【化9】



【0040】〔式中、 R^9 及び w は、前記と同じである。〕で示される環状アルミノキサンを挙げるこ
とができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の

方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法等がある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0041】これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。(B-3)成分のルイス酸については、特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物等が、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物等が好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えば酸化アルミニウム、塩化アルミニウム等が、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウム等が、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素、トリス〔(4-フルオロメチル)フェニル〕硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-n-ブチル硼素、トリス(フルオロメチル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロブチル)硼素、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-n-ブチルフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、n-ブチルジフルオロ硼素等が挙げられる。

【0042】これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。このオレフィン重合用触媒における(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。

【0043】前記(A)触媒成分と(B-3)触媒成分との使用割合は、モル比で、好ましくは1:0.1~1:2000、より好ましくは1:0.2~1:1000、さらに好ましくは1:0.5~1:500の範囲が

望ましい。また、触媒成分(B)としては(B-1)、(B-2)、(B-3)等を単独又は二種以上組み合わせ用いることもできる。

【0044】このオレフィン重合用触媒は、前記の(A)成分及び(B)成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A)成分、(B)成分及び(C)有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VI)



〔式中、 R^{10} は炭素数1~20の炭化水素基、好ましくは1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である。〕で示される化合物が用いられる。

【0045】前記の一般式(VI)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0046】これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。前記

(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

【0047】このオレフィン重合用触媒においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー等が挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含有してもよい。

【0048】一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 等のマグネシウム化合物等で代

表される一般式 $MgR^1_xX^2$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げることができる。ここで、 R^1 は炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基又は炭素数 6~20 のアリール基、 X^2 はハロゲン原子又は炭素数 1~20 のアルキル基を示し、 x は 0~2、 y は 0~2 であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^1 及び各 X^2 はそれぞれ同じでもよく、また異なってもよい。

【0049】また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスターチ、カーボン等を挙げることができる。本発明のオレフィン重合体の製造方法に用いることができるオレフィンとしては、炭素数 2~20 の α -オレフィンであり、必要に応じて、ジエン化合物、環状オレフィン等を添加してもよい。

【0050】炭素数 2~20 の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

【0051】本発明は、プロピレンもしくはエチレンの単独重合、又はエチレンとプロピレンの共重合に好ましく用いることができる。特に、プロピレンの単独重合に好ましく用いることができる。本発明のオレフィン重合体の製造方法においては、重合方法には特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよいが、溶液重合法、懸濁重合法が好ましく、特に溶液重合法が好適である。

【0052】この重合条件については、重合温度は通常 -100~250℃、好ましくは -50~200℃、より好ましくは 0~130℃ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/遷移金属化合物(モル比)が好ましくは 1~10⁸、特に 100~10⁶ となるのが好ましい。さらに、重合時間は通常 5分~10時間、反応圧力は好ましくは常圧~200 kg/cm² G、特に好ましくは常圧~100 kg/cm² G である。

【0053】重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択等がある。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを

組み合わせてもよい。また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0054】

【実施例】次に本発明を実施例等によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。

【実施例1-1】充分に加熱真空乾燥及び窒素置換した 1.5 リットルのオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン 400 ml 及びトリイソブチルアルミニウム 1 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 500 rpm で攪拌しながら、50℃まで昇温させた後、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 0.5 マイクロモル加えた後、硼素化合物として $[PhNMe_2H]$ $[(C_6F_5)_4B]$ を 1 マイクロモル加えた。

【0055】この状態で 5 分間保持した後、予めプロピレン導入ライン中に仕込んでおいた水素 454 マイクロモルと共にプロピレンを導入し、7 kg/cm² G まで昇圧し重合を開始した。温度 50℃、圧力 7.0 kg/cm² G で 20 分間保持し、重合反応を実施した後、脱圧、窒素パージ、降温により重合を停止させた。次いで、反応物をメタノール中に投入し、メタノールで洗浄後、ろ別し、減圧下で乾燥してプロピレン重合体を 214.3 g 得た。触媒活性は、14097 kg/g-Zr・hr であり、 $[\eta]=0.20$ dl/g であり、融点は、97.8℃であった。

【0056】【実施例1-2及び1-3】実施例1-1において、水素及び遷移金属化合物の量をそれぞれ第1表に示すように変化させた以外は、実施例1-1と同様にした。その結果も第1表に示す。

【比較例1】実施例1-1において、第1表に示すように遷移金属化合物及び助触媒の量をそれぞれ変化させ、水素を添加しなかった以外は実施例1-1と同様にした。その結果も第1表に示す。

【実施例2-1】充分に加熱真空乾燥及び窒素置換した 1.5 リットルのオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン 400 ml 及びメチルアルミノキサン 2 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 500 rpm で攪拌しながら、50℃まで昇温させた後、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 1 マイクロモル加えた。

【0057】この状態で 5 分間保持した後、予めプロピレン導入ライン中に仕込んでおいた水素 250 マイクロモルと共にプロピレンを導入し、7 kg/cm² G まで昇圧し重合を開始した。温度 50℃、圧力 7.0 kg/cm² G で 20 分間保持し、重合反応を実施した後、脱圧、窒素パージ、降温により重合を停止させた。

【0058】次いで、反応物をメタノール中に投入し、

メタノールで洗浄後、ろ別し、減圧下で乾燥してプロピレン重合体を163.5g得た。触媒活性は、5378 kg/g-Zr・hrであり、 $[\eta] = 0.69 \text{ dl/g}$ であり、融点は、97.4℃であった。

〔実施例2-2〕実施例2-1において、水素をそれぞれ第1表に示すように変化させた以外は、実施例2-1と同様にした。その結果も第1表に示す。

〔比較例2〕実施例2-1において、水素を添加しなかった以外は実施例2-1と同様にした。その結果は第1表に示す。

第1表

	(A) 主触媒	(A) 添加量 μmol	(B) 助触媒	(B) 添加量 μmol	(C) 添加量 m mol	水素添 加量 μmol	水素濃 度 モル%	水素/ (A)の 金属Zr	触媒活 性 $\text{kg-PP}/$ $\text{g-Zr} \cdot$ hr	活性比 (触媒/ 助触)	$[\eta]$ dl/g	融点 T_m $^{\circ}\text{C}$	重合温度 $^{\circ}\text{C}$ / 時間 分
実施例 1-1	A-1	0.50	B-1	1.0	1.0	454	0.16	908	14097	16.2	0.20	97.8	50℃
実施例 1-2	A-1	0.25	B-1	0.5	1.0	454	0.16	1816	15095	17.3	0.30	100.8	/
実施例 1-3	A-1	0.50	B-1	2.0	1.0	2000	0.71	4000	9956	11.4	0.17	93.2	20分
比較例 1	A-1	1.00	B-1	2.0	1.0	0	0	0	871	—	0.36	103.9	
実施例 2-1	A-1	1.00	B-2	2000	—	250	0.09	250	5378	18.5	0.69	97.4	
実施例 2-2	A-1	1.00	B-2	2000	—	681	0.24	681	5260	18.0	0.42	95.5	
比較例 2	A-1	1.00	B-2	2000	—	0	0	0	291	—	0.65	102.0	
実施例 3-1	A-2	2.00	B-2	2000	—	4000	1.7	2000	2520	5.5	0.51	143.3	50℃
実施例 3-2	A-2	2.00	B-2	2000	—	8000	3.3	4000	3147	6.9	0.44	142.6	/
実施例 3-3	A-2	2.00	B-2	2000	—	20000	8.3	10000	3658	8.0	0.35	140.7	15分
比較例 3	A-2	2.00	B-2	2000	—	0	0	0	458	—	0.75	144.5	

A-1: (1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデン)ジルコニウムジクロライド、A-2: (1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 7-ジメチルインデン)ジルコニウムジクロライド。
B-1: $[\text{PhNMe}_2\text{H}][(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]$ 、B-2: ナフタリルミナサン。(C): TIBA

【0060】

【発明の効果】本発明により、特定の二架橋型メタロセ
ン系触媒に少量の水素を添加という簡単な操作で、無添
加時に比べて触媒の重合活性を数倍以上に大きく向上さ※

*〔実施例3-1～3-3〕実施例2-1において、遷移金属化合物及び重合時間を変え、また水素をそれぞれ第1表に示すように変化させた以外は、実施例2-1と同様にした。その結果も第1表に示す。

〔比較例3〕実施例3-1において、水素を添加しなかった以外は実施例3-1と同様にした。その結果は第1表に示す。

【0059】

【表1】

* 10

※せることができ、極めて高い重合活性を得ることができ
る。これは、オレフィン重合体の製造方法、特にプロピ
レン系重合体の製造方法に有用である。